

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95861

(P2000-95861A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード(参考)

C08G 69/08

C08G 69/08

4J001

69/48

69/48

C08L 77/02

C08L 77/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-266306

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(22) 出願日

平成10年9月21日 (1998.9.21)

(72) 発明者 中井 美穂

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 福島 康正

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB02 EA06 EA15

EE42C FA03 FB01 FC01

GD02 HA02 JA10 JA12 JB50

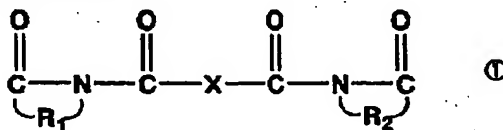
(54) 【発明の名称】 ナイロン6樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熔融紡糸や製膜時等におけるε-カプロラクタム生成量が少なく、品質の良好な繊維やフィルム等に行うことのできるナイロン6樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ナイロン6（又はその共重合体）と下記式①で示されるビスラクタム系化合物とからなるナイロン6樹脂組成物。

【化3】



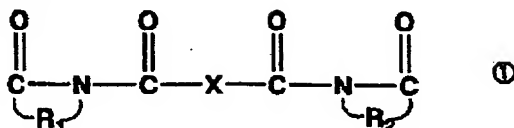
【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>のアルキレン基を表し、XはC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基を表している。】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナイロン6（又はその共重合体）と下記式①で示されるビスラクタム系化合物とからなるナイロ

ン6樹脂組成物。

【化1】



【式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基を表し、 $\text{X}$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基を表している。】

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物であって、該樹脂組成物を水分率0.02重量%以下にして、0.01Torr以下、250℃で30分間溶融したときに検出される $\epsilon$ -カプロラクタム量が、樹脂組成物1kgに対して0.09mol以下であることを特徴とするナイロン6樹脂組成物。

【請求項3】 ナイロン6（又はその共重合体）の末端アミノ基のモル数(A)と上記式①で示されるビスラクタム系化合物のアミド基のモル数(B)との比(A)/(B)を、0.3～10になるように配合することを特徴とする請求項1又は2記載のナイロン6樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融紡糸性、製膜性及び操業性の改良されたナイロン6樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ナイロン6樹脂は、機械的強度、耐熱性、耐薬品、加工性等に優れた汎用性のあるエンジニアリングプラスチックであり、タイヤコード、衣料、包装フィルムをはじめとして、自動車、家電製品、事務機器等の部品として幅広く利用されている。

【0003】一般に、溶融重合もしくは溶融重縮合により製造されたナイロン6樹脂のチップ中には、未反応の $\epsilon$ -カプロラクタムやオリゴマーが相当量含まれているので、熱水抽出を行ってこれらは除去されている。しかし、この熱水抽出による除去を行っても、例えば溶融紡糸して繊維にすると、長時間溶融押出しを行っているとき、これらの $\epsilon$ -カプロラクタムやオリゴマーが再生成して、口金の吐出孔周辺に蓄積し、やがて吐出孔周辺で熱変性を起こす。その結果、吐出孔周辺で糸が変形したり、糸切れや糸むらが発生したりする。また、フィルムを製造する際にも、チップの溶融時に $\epsilon$ -カプロラクタムやオリゴマーが再生成するため、フィルム切れを起したり、品質低下をもたらすという問題があった。

【0004】そこで従来より、これらの問題を解決するために種々の方法が試みられているが、無機化合物をナイロン6樹脂に配合する方法が一般的な方法であり、例えば酸化マグネシウムを配合したナイロン6組成物（特

公昭55-20007号公報）や、特定の結晶構造を有する酸化マグネシウム微粒子を特定量配合したナイロン6組成物（特公昭55-27172号公報）等が提案されている。しかし、これらの無機化合物は、ナイロン6の溶融温度において固体の粉末であり、長時間紡糸を行っているとノズル圧が上昇して作業上問題となる。また、 $\epsilon$ -カプロラクタムやオリゴマーをさらに低減することを目的として、これらを多量に加えると、紡糸の安定性や糸むら等、製品の品質低下を招くといった問題もあった。

【0005】他方、溶融成形時における $\epsilon$ -カプロラクタムやオリゴマーの再生成量を低減する方法として、ナイロン6分子鎖の末端を封鎖する方法も種々試みられており、例えば、特定量のモノアミノ炭化水素でカルボキシル基末端を封鎖する方法（特開昭62-252424号公報）や、シクロヘキシルアミン等によりカルボキシル基末端を封鎖する方法（特開平8-231711号公報）等が提案されている。しかしこれらの方法では、ナイロン6の溶融成形時における $\epsilon$ -カプロラクタムやオリゴマーの再生成を低減することはできるものの、重合度の大きいものを得ることが難しく、これらを用いたポリアミド6樹脂成形品の物性が低下するという問題があった。

【0006】

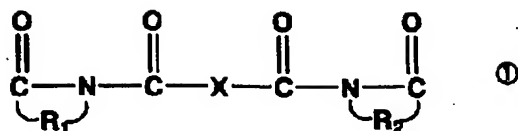
【発明が解決しようとする課題】本発明は、溶融紡糸や製膜時等における $\epsilon$ -カプロラクタム生成量が少なく、品質が良好で、かつ溶融紡糸性、製膜性及び操業性の改良されたナイロン6樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のビスラクタム系化合物をナイロン6（又はその共重合体）に配合することで、この目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明の要旨は次の通りである  
(1) ナイロン6（又はその共重合体）と下記式①で示されるビスラクタム系化合物とからなるナイロン6樹脂組成物。

【化2】



【式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基を表し、 $\text{X}$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基を表している。】

(2) 上記(1)記載の樹脂組成物であって、該樹脂組成物を水分率0.02重量%以下にして、0.01Torr以下、250℃で30分間熔融したときに検出される $\epsilon$ -カプロラクタム量が、樹脂組成物1kgに対して0.09mol以下であることを特徴とするナイロン6樹脂組成物。

(3) ナイロン6（又はその共重合体）の末端アミノ基のモル数(A)と上記式①で示されるビスラクタム系化合物のアミド基のモル数(B)との比(A)/(B)を、0.3～10になるように配合することを特徴とする上記(1)又は(2)記載のナイロン6樹脂組成物。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明において用いられるナイロン6（又はその共重合体）は、 $\epsilon$ -カプロラクタムを主成分として重合する、あるいは6-アミノカプロン酸を主成分として重縮合することにより得られるもので、カプロアミド単位を80モル%以上、好ましくは90モル%以上含有する熔融成形可能な重合体である。

【0011】上記のナイロン6（又はその共重合体）の相対粘度は、溶媒として97重量%濃硫酸を用い、温度25℃、濃度1g/dlの条件で求めた値で1.5～5.0の範囲にあることが好ましい。この相対粘度が1.5未満のものは、繊維やフィルムにしたときの機械的強度が低下する。逆にこれが5.0を超えるものでは、成形性が急速に低下する。

【0012】なお、ナイロン6の共重合体は、本発明の特性を損なわない範囲で、 $\epsilon$ -カプロラクタムや6-アミノカプロン酸以外の各種のラクタム、アミノカルボン酸もしくはナイロン塩が、共重合成分として20モル%未満、好ましくは10モル%未満の割合で含有するものである。

【0013】上記の共重合成分の具体例としては、 $\omega$ -ラウロラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸、ナイロン46塩、ナイロン66塩、ナイロン610塩、ナイロン6T塩、ナイロン6I塩、ナイロン9T塩、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩（ナイロンMXD塩）等が挙げられる。

【0014】本発明において用いられるビスラクタム系化合物としては、水分率0.02重量%以下の樹脂組成物を0.01Torr以下、250℃で30分間熔融したときに検出される $\epsilon$ -カプロラクタム量が、樹脂組成物1kgに対して0.09mol以下であるものを選択する必要がある。

【0015】上記式①で示されるビスラクタム系化合物としては、N,N'-テレフタロイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム、N,N'-イソフタロイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム、N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム、N,N'-テレフタロイルビスバレロラクタム、N,N'-イソフタロイルビスブチロラクタム、N,N'-テレフタロイルビスブチロラクタム等が挙げられる。

【0016】上記の化合物はカルボン酸ジハライドとラクタムとを、アミンあるいは無機アルカリの存在下に反応させることにより容易に合成することができる。

【0017】本発明のナイロン6樹脂組成物においては、ナイロン6（又はその共重合体）の末端アミノ基のモル数(A)とビスラクタム系化合物のアミド基のモル数(B)との比(A)/(B)を、0.3～10になるように配合することが好ましく、0.3～2になるように配合することがより好ましい。この(A)/(B)の値が0.3未満では、過剰に存在するビスラクタム系化合物が熔融成形時に分解して、樹脂組成物が着色したり、 $\epsilon$ -カプロラクタムが副生したりする。一方、この(A)/(B)の値が10を超えると、熔融成形時に生成するモノマー量（ $\epsilon$ -カプロラクタム量）の抑制効果が不十分なものとなる。

【0018】この際、ナイロン6（又はその共重合体）とビスラクタム系化合物は、それらが互いに均一に混合されるならいかなる方法でも採用することができる。具体的には、ナイロン6（又はその共重合体）のチップとラクタム系化合物とを上記の割合に配合して、タンブラーブレンダーやヘンシェルミキサーやリボンミキサーなどで混合（ドライブレンド）する方法や、ドライブレンドした後、エクストルーダー（押出機）もしくはニーダー等の混練機を用いて熔融混練する方法等が用いられる。熔融混練する際の温度は、ナイロン6（又はその共重合体）が熔融する温度であれば特に制限はされないが、通常は200～270℃の範囲で用いられる。

【0019】本発明の樹脂組成物には、その物性を損なわない限り、熱安定剤、耐候剤、無機充填剤、補強剤、酸化防止剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、顔料、滑剤、難燃剤などが添加されていてもよく、これらは重合時、ドライブレンド時、熔融混練時もしくは熔融成形する際に加えられる。

【0020】また、本発明の樹脂組成物は、ナイロン6（又はその共重合体）以外の熱可塑性樹脂と混合して用いることもできる。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイ

ロン 612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロン9T、ナイロン 11T、ナイロンPACM12、ナイロンMXD6、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ブタジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレン等のエラストマー又はこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアリレート等がある。

【0021】さらに、本発明の樹脂組成物は、常法により繊維やフィルムや成形品とすることができる。

【0022】

【作用】本発明のナイロン6樹脂組成物が、熔融成形時に $\epsilon$ -カプロラクタムの再生成を抑制する理由は、ラクタム系化合物のアミド基がナイロン6（又はその共重合体）の末端アミノ基と交換反応することにより、アミノ末端を封鎖し、アミノ末端からの環化による $\epsilon$ -カプロラクタムの生成速度を抑制することができるためと推定される。そのため、熔融紡糸や製膜時等に、糸切れや糸むら、フィルム切れ等を起こすことがなく、安定操業が可能となる。

【0023】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例並びに比較例で用いた原料及び測定法は次の通りである。

#### 1. 原料

・ナイロン6

ユニチカ社製、A1030BRL、相対粘度 2.5、末端アミノ基濃度55モル/トン

・N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム

〔合成品〕アジポイルクロライド（試薬、東京化成社製）と $\epsilon$ -カプロラクタム（試薬、東京化成社製）とを、トリエチルアミンの存在下、ジエチルエーテル中で2時間反応させた後、濾過、乾燥することにより合成した。

・N,N'-テレフタロイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム

〔合成品〕テレフタロイルクロライド（試薬、東京化成社製）と $\epsilon$ -カプロラクタム（試薬、東京化成社製）とを、トリエチルアミンの存在下、クロロホルム中で2時間反応させた後、濾過、乾燥することにより合成した。

【0024】2. 測定法

(a) 末端アミノ基濃度

ナイロン6のチップ 0.5gとm-クレゾール20mlとをフラスコに入れ、60℃で溶解した後、室温まで冷却し、0.1Np-トルエンスルホン酸水溶液で滴定を行うことにより求めた。

(b)  $\epsilon$ -カプロラクタム（環状モノマー）検出量

水分率0.02重量%以下の樹脂組成物を、0.01Torr以下、250℃で30分間溶解した後、凍結粉碎して得られた粉砕物について測定した。 $\epsilon$ -カプロラクタム検出量については、上記粉砕物を100℃で熱水抽出を行った後、高速液体クロマトグラフ（ウォーターズ社製、600E）を用いて、抽出水中の $\epsilon$ -カプロラクタムを定量した。なお、高速液体クロマトグラフ測定は、次の条件で行った。

カラム：C<sub>18</sub>（ウォーターズ社製、長さ 250mm、内径 4.6mm）

カラム温度：室温

溶出液：メタノール/水（35/65、体積比）

流速：0.7ml/分、

検出器：UV 210nm

【0025】実施例1

ナイロン6のチップ 100重量部に対して、アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム0.95重量部を配合し、タンブラーブレンダーでドライブレンドした後、エクストルーダーによる熔融混練を行って、ポリアミド6とアジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタムとが均一に混合された樹脂組成物のチップを得た。この際、ナイロン6の末端アミノ基のモル数(A)とN,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタムのアミド基のモル数(B)との比(A)/(B)は1の割合で配合され、エクストルーダー内の温度は205℃～255℃～265℃の3段階に調整されており、滞留時間は3分であった。次に、このチップの一部を100℃で12時間減圧乾燥を行って水分率0.02重量%以下とし、ガラス管中で0.01Torr以下、250℃で30分間溶解した。この溶解後の樹脂組成物を、液体窒素中で凍結粉碎した後、この粉砕物中の $\epsilon$ -カプロラクタム検出量を高速液体クロマトグラフにより求めた。

【0026】実施例2

N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム0.95重量部の代わりに、N,N'-テレフタロイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム1.00重量部を用いた他は、実施例1と同様にして樹脂組成物の粉砕物を得、この粉砕物中の $\epsilon$ -カプロラクタム検出量を求めた。

【0027】比較例1

ナイロン6のチップを100℃で12時間減圧乾燥を行って水分率0.02重量%以下とし、ガラス管中で0.01Torr以下、250℃で30分間溶解した。この溶解後のナイロン6を液体窒素中で凍結粉碎した後、この粉砕物中の $\epsilon$ -カプロラクタム検出量を求めた。

【0028】上記実施例1～2及び比較例1における結果を表1に示した。なお、表1に記載の $\epsilon$ -カプロラクタム検出量は、ナイロン6樹脂組成物1kgに対して検出

された $\epsilon$ -カプロラクタム量 (mol 数) である。

【表1】

【0029】

	ラクタム系化合物の種類	(A)/(B)	$\epsilon$ -カプロラクタム検出量
		(注)	(mol/kg)
実施例1	N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム	1	0.083
実施例2	N,N'-テレフタロイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム	1	0.082
比較例1	添加なし		0.100

注) (A)/(B)はナイロン6のアミノ基のモル数(A)と  
ビスラクタム系化合物のモル数(B)との比を表す

## 【0030】実施例3

ナイロン6のチップに、ナイロン6の末端アミノ基のモル数(A)とN,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタムのモル数(B)との比(A)/(B)が1になるように、N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタムを配合し、これをエクストルーダーに供給して260℃で熔融紡糸した。この際、口金は24ホール、Y字型吐出孔のものをを用い、吐出量29g/分で押出し、4000m/分の速度で巻き取って、65デニール、24フィラメントの糸とした。糸切れが発生する度に口金孔周りの熱変性物を除去しつつ延べ1週間紡糸を行って、この間における糸切れの回数を調べた。

## 【0031】実施例4

N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタムの代わりに、N,N'-テレフタロイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタムを用いた他は、実施例3と同様にして延べ1週間紡糸を行って、この間における糸切れの回数を調べた。

## 【0032】比較例2

N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタムを配合せず、その他は実施例3と同様にして延べ1週間紡糸を行って、この間における糸切れの回数を調べた。

【0033】上記実施例3～4及び比較例2における結果を表2に示した。

## 【0035】

【表2】

	ラクタム化合物の種類		一口金当たりの 糸切れ回数 (回/日)
	種類	(A)/(B)	
実施例3	N,N'-アジポイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム	1	0.47
4	N,N'-テレフタロイルビス- $\epsilon$ -カプロラクタム	1	0.42
比較例2	-	-	0.63

注) (A)/(B)はナイロン6のアミノ基のモル数(A)と  
ビスラクタム系化合物のモル数(B)との比を表す

## 【0036】

【発明の効果】本発明によれば、熔融紡糸や製膜時等における $\epsilon$ -カプロラクタム生成量が少なく、品質の良好

な繊維やフィルム等にすることのできるナイロン6樹脂組成物が得られる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)